

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256811

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int. CI. C22C 45/00

// C22C 5/04

(21)Application number : 11-066094 (71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.03.1999 (72)Inventor : SHIODA SHIGEO  
MORI KENYA  
SHIMIZU SUSUMU

(54) SUPERCOOLED METAL FOR DECORATIVE MATERIAL AND ALLOY FOR SUPERCOOLED METAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a supercooled metal high in hardness, excellent in luster and high in workability by preparing an alloy composed of specified ratios of Pt, Pd, Cu and P, melting it and thereafter executing cooling at a specified rate.

SOLUTION: An alloy, which is composed of Pt-Pd-Cu-P, and in which the ratio of each component is controlled to 1 to 70 at.% Pt, 5 to 50 at.% Pd, 5 to 50 at.% Cu and 5 to 30 at.% P, is prepd., the alloy is melted and is thereafter cooled at 10<sup>-1</sup> to 10<sup>-2</sup>° C/sec to prepare supercooled metal for a decorative material. When this supercooled metal is made into a final product by casting, it is made into the hard one having hardness as it is, and in the case machining is applied thereto, though cutting at ordinary temp. can be executed, plastic working is hard to be executed since it is too hard, but, when heating is executed to a temp. between glass transition temp. to crystallization temp., it exhibits superplasticity and is made easy to be worked. Moreover, at the time of producing this supercooled metal, each component is used desirably as powdery metal for accelerating the melting.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256811

(P2000-256811A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

|                           |      |               |          |
|---------------------------|------|---------------|----------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | ページ (参考) |
| C 2 2 C 45/00             |      | C 2 2 C 45/00 |          |
| # C 2 2 C 5/04            |      | 5/04          |          |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-68094

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 植田 直雄

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 森 賢也

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 清水 進

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(54) 【発明の名称】 裝飾材料用過冷金属及び過冷金属用合金

(57) 【要約】

【課題】 硬さが硬く、光沢性及び加工性に優れ、さらに人体への影響の無い裝飾用材料を提供する。

【解決手段】 Pt-Pd-Cu-Pより成り、各成分の割合が  $5 \leq \text{Pt} \leq 70\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Pd} \leq 50\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 50\text{at}\%$  及び  $5 \leq \text{P} \leq 30\text{at}\%$  であることを特徴とする裝飾材料のための過冷金属用合金。また、上記合金が溶解後  $10^{-1}^{\circ}\text{C}/\text{sec} \sim 10^{-4}^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  で冷却されていることを特徴とする裝飾材料用過冷金属。

BEST AVAILABLE COPY

VI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256811

(P2000-256811A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 2 2 C 45/00

C 2 2 C 45/00

// C 2 2 C 5/04

5/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-66094

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 塩田 重雄

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 森 賢也

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 清水 進

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(54) 【発明の名称】 装飾材料用過冷金属及び過冷金属用合金

(57) 【要約】

【課題】 硬さが硬く、光沢性及び加工性に優れ、さらに人体への影響の無い装飾用材料を提供する。

【解決手段】 Pt-Pd-Cu-Pより成り、各成分の割合が $5 \leq \text{Pt} \leq 70\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Pd} \leq 50\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 50\text{at}\%$ 及び $5 \leq \text{P} \leq 30\text{at}\%$ であることを特徴とする装飾材料のための過冷金属用合金。また、上記合金が溶解後 $10^{-1}\text{°C/sec} \sim 10^{-2}\text{°C/sec}$ で冷却されていることを特徴とする装飾材料用過冷金属。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pt-Pd-Cu-Pより成り、各成分の割合が $5 \leq \text{Pt} \leq 70\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Pd} \leq 50\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 50\text{at}\%$ 及び $5 \leq \text{P} \leq 30\text{at}\%$ であることを特徴とする装飾材料のための過冷金属用合金。

【請求項2】 Pt-Pd-Cu-Pより成る合金で、各成分の割合が $5 \leq \text{Pt} \leq 70\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Pd} \leq 50\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 50\text{at}\%$ 及び $5 \leq \text{P} \leq 30\text{at}\%$ であり、さらに該合金が溶解後 $10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec} \sim 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ で冷却されていることを特徴とする装飾材料用過冷金属。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】装飾品に用いたときに最適な硬さがあり、さらに人体への影響の無いPt系合金材料に関する。

【0002】

【従来の技術】過冷金属は金属を熔融状態から急冷することにより得られるものであり、結晶化していないため硬さが硬い等、特異な性質を示す材料として近年注目されている。

【0003】これまで一般的に過冷金属を作るには急冷することが必須条件として考えられてきた。例えば、溶湯を高速回転する銅製の水冷ロールの上に落下させて薄い箔状テープやフレークにして過冷金属が作られてきている。

【0004】最近、このようにして作られる過冷金属合金の他に、バルクアモルファスと呼ばれる、箔でないインゴット状（鋳塊状）の過冷金属ができることがわかってきた。

【0005】冷却速度を速くすることは、形状が大きくなると表面と内部の冷却速度が変わり、表面は過冷金属となるが内部は通常の金属結晶をもつことになってしまう。従って、これまで速く冷却するには、薄い箔状のものしか作ることができなかった。

【0006】ところが、最近になって、比較的大きなインゴット状（鋳塊状）の過冷金属が比較的遅い冷却速度でありながら、ある種の合金組成で可能であることがわかってきた。

【0007】しかしながら、これらの合金元素の組成の組合せが、何故、過冷金属になるのかという理論的解析は未だ不明な点が多い。現象的にいくつかのこと（例えば、原子間距離の離れたもの同士の合金であることや、P化合物を作るものとかいった現象）が挙げられているが、必ずしもそれが絶対的支配条件として成立するものではない。

【0008】ところでペンダント、指輪、ブローチ、ネックレス等の装飾品用材料や、歯科、カテーテル等の医療用材料として従来Au、Pt等の貴金属が用いられているが、これらの貴金属は軟らかいため、使用時の摩擦によりキズがつきやすいといった問題があった。この問題を

解決するため、AuやPtといった貴金属に他の金属を少量添加して合金とすることにより硬さを増す方法が一般的に用いられているが、このような合金としても、硬さ等の点で充分満足がゆくものではなかった。

【0009】また、このような装飾品の材料として前記のような過冷金属を用いるという考えも上がってきたが、最近報告されているインゴット状（鋳塊状）の過冷金属はそのほとんどが成分としてNiを含有しており、このNiを人体の皮膚と接触させた場合、発癌性やアレルギーを起こす等の恐れが指摘されており、これらの過冷金属を装飾品に用いることはできなかった。

【0010】さらに、従来の過冷金属は貴金属を多量含有したものが少なく、資産価値の点からも装飾品としては満足のゆくものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような問題点を解決し、硬さが硬く、光沢に優れ、さらに加工性が大きいといった性質を有し、貴金属を多量に含有し、Niを含まないといった、装飾品用材料として好適な合金を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記過冷金属における現象を各種検討した結果、上記の条件とは別に貴金属材料を中心として、Pとの合金において低融点の化合物を作り、共晶点をもつ合金の組合せを中心に鋭意研究した結果、Pt族系材料でバルクアモルファスを見出すことに成功した。

【0013】上記課題を解決するための本発明は、Pt-Pd-Cu-Pより成り、各成分の割合が $5 \leq \text{Pt} \leq 70\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Pd} \leq 50\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 50\text{at}\%$ 及び $5 \leq \text{P} \leq 30\text{at}\%$ であることを特徴とする装飾材料のための過冷金属用合金である。

【0014】さらに、他の本発明は、Pt-Pd-Cu-Pより成る合金で、各成分の割合が $5 \leq \text{Pt} \leq 70\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Pd} \leq 50\text{at}\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 50\text{at}\%$ 及び $5 \leq \text{P} \leq 30\text{at}\%$ であり、さらに該合金が溶解後 $10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec} \sim 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ で冷却されていることを特徴とする装飾材料用過冷金属である。

【0015】上記の構成の過冷金属用合金は、溶解後比較的ゆっくりした急冷をしても、容易に過冷状態となり、硬さが硬いといった特性を有する。さらにこの過冷金属は光沢性もあり、貴金属も多量に含み、さらにNi成分を全く含まないため、装飾用材料として非常に有用である。

【0016】4元系合金として、各成分が前記濃度範囲でバランスがとれていることにより過冷金属となるものであり、一成分でもこの範囲よりずれると結晶化してしまい、過冷金属にならなくなる。

【0017】本発明の過冷金属は、鋳造により最終製品とする場合、そのまま硬さの硬い製品となる。さらに、機械加工を施した場合、常温での切削はできて中

性加工は硬過ぎて加工しにくい、ガラス遷移温度～結晶化温度の間に加熱すると、超塑性を示し、加工しやすくなる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明の過冷金属は、前記濃度範囲で各成分を混ぜれば製造可能であるが、溶解を早めるため粉末状金属を用いるのが好ましい。

【0019】また、Cu成分は、純金属として加えても良いが、Pの濃度調製のため、リン銅化合物(Cu<sub>3</sub>P等)を用いても良い。また、酸化防止の目的のため硼砂等を加えることが好ましい。なお、Arガス等の不活性雰囲気中で行うのが好ましく、熔融後は脱ガスと攪拌を兼ねてArガス等をバブリングさせると良い。

【0020】溶解後の急冷は、特に方法は問わないが、10<sup>-1</sup>°C/sec～10<sup>-2</sup>°C/sec程度の急冷を行えば良い。手軽な方法としては、石英管等のつぼごと水中に漬けるこ

とにより達成できる。

【0021】＜実施例1＞成分濃度の割合を変えて各種の合金を作製し、溶解後急冷して過冷金属となるか（ガラス化するか）調査した。粉末状赤リン、小塊状Cu<sub>3</sub>P、Pt粉末及びPd粉末を合計で100g、各成分の割合が表1のようになるように混合し、さらに硼砂5gを加えたものを内径20φの片封じ石英管に入れ、Ar雰囲気中の電気炉にて加熱を開始した。1100°Cまで加熱して溶解後、攪拌と脱ガスを兼ね溶湯中にArガスを1分間バブリングした。その後、溶解した金属を石英管ごと水中に漬けて急冷した。冷却後石英管を割り、試料をハイクッターで切り出した。この試料を示差熱分析にかけ、そのガラス遷移温度及び結晶化温度を測定することにより、試料のガラス化度を調べた。さらに、試料のビッカース硬さも測定した。それらの結果を表1に示す。

【表1】

| No. | 成分割合 (at%) |    |      |    | ガラス化度<br>(注1) | ビッカース硬さ<br>(H <sub>v</sub> ) |
|-----|------------|----|------|----|---------------|------------------------------|
|     | Pt         | Pd | Cu   | P  |               |                              |
| 1   | 10         | 30 | 40   | 20 | ○             | 490                          |
| 2   | 10         | 40 | 30   | 20 | ○             | 480                          |
| 3   | 10         | 50 | 20   | 20 | ○             | 500                          |
| 4   | 10         | 60 | 10   | 20 | ×             | 600                          |
| 5   | 20         | 20 | 40   | 20 | ○             | 510                          |
| 6   | 20         | 30 | 30   | 20 | ○             | 470                          |
| 7   | 20         | 40 | 20   | 20 | ○             | 460                          |
| 8   | 20         | 50 | 10   | 20 | ×             | 590                          |
| 9   | 30         | 10 | 40   | 20 | ○             | 510                          |
| 10  | 30         | 20 | 30   | 20 | ○             | 450                          |
| 11  | 30         | 30 | 20   | 20 | ○             | 460                          |
| 12  | 30         | 40 | 10   | 20 | ○             | 500                          |
| 13  | 39         | 2  | 89   | 20 | ×             | 580                          |
| 14  | 40         | 10 | 30   | 20 | ○             | 510                          |
| 15  | 40         | 20 | 20   | 20 | ○             | 460                          |
| 16  | 40         | 30 | 10   | 20 | ○             | 500                          |
| 17  | 39         | 39 | 2    | 20 | ×             | 580                          |
| 18  | 2.5        | 40 | 37.5 | 20 | ×             | 590                          |
| 19  | 5          | 40 | 35   | 20 | ○             | 520                          |
| 20  | 7.5        | 40 | 32.5 | 20 | ○             | 530                          |
| 21  | 25         | 30 | 25   | 20 | ○             | 470                          |
| 22  | 21         | 28 | 21   | 30 | ×             | 590                          |
| 23  | 23         | 29 | 23   | 25 | ○             | 520                          |
| 24  | 27         | 31 | 27   | 15 | ○             | 510                          |
| 25  | 29         | 34 | 29   | 8  | ×             | 600                          |
| 26  | 50         | 10 | 20   | 20 | ○             | 530                          |
| 27  | 50         | 20 | 10   | 20 | ○             | 490                          |
| 28  | 60         | 10 | 10   | 20 | ○             | 520                          |
| 29  | 65         | 6  | 10   | 20 | ○             | 500                          |
| 30  | 70         | 5  | 5    | 20 | ○             | 510                          |

注1：ガラス化度

○ー完全にガラス化、○ー表面はガラス化、×ー結晶化

このように本発明の合金は、比較的容易にガラス化度が高くなり、硬さの硬いものが得られている。また、本発明の過冷金属はすべて光沢も優れていた。

【0022】＜実施例2＞実施例1で得られた過冷金属のうち、No.11の試料についてさらに機械加工を行った。No.11の試料は、ガラス遷移温度T<sub>g</sub>が289°C、結晶化温度T<sub>x</sub>が348°Cであり、常温ではもろく、塑性加工しにくいものであったが、棒状の試料を300°Cに加熱

し、両端を持って引っ張ったところ、非常に良く伸び細い線状となった。

#### 【0023】

【発明の効果】以上のように本発明の装飾材料のための過冷金属用合金は、容易に過冷金属を作ることができ、装飾用材料として大変有用なものである。また、本発明の装飾材料用過冷金属は、硬さが硬く、摩擦を受けてもキズがつきにくく、また光沢性にも富み、加工性もあ

り、さらにNiを含まないため、この元素に起因する発癌  
性やアレルギーの心配が無い等、多くの特徴を持ち、装

飾品に用いたとき大変優れた性質を発揮するものであ  
る。